

BULLETIN MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ LINNÉENNE DE LYON

Siège social : 33 rue Bossuet, F 69006 LYON

Rédaction : P. BERTHET

Résumé de la conférence du Professeur P. Michel, le 13 mars 2003 : La cristallographie

La cristallographie est une science complexe qui recoupe plusieurs autres disciplines telles que la physique, la chimie, la métallurgie, la géologie, la biologie. C'est la science de l'état solide, la plupart des solides, minéraux ou organiques, naturels ou non, étant cristallisés à l'exception de quelques verres.

Parmi les états qui définissent le degré de condensation et d'organisation de la matière, l'état cristallisé est caractérisé par un arrangement ordonné, le cristal étant formé par la répétition périodique et tridimensionnelle d'un atome ou d'un groupe d'atomes appelé motif cristallin. Il s'agit là d'un état idéal, et des défauts fréquents induisent de nombreuses structures intermédiaires entre l'état cristallisé et l'état amorphe. Certains solides, tel le polyéthylène, ne doivent d'ailleurs leurs propriétés qu'à l'existence dans leur structure de domaines cristallisés et de zones amorphes.

La distribution des atomes et des groupes d'atomes aux nœuds d'un réseau tridimensionnel permet de considérer celui-ci comme formé de familles de plans réticulaires équidistants contenant tous les nœuds du réseau. Les possibilités de choix des plans réticulaires sont infinies et, dans une famille donnée, les plans sont d'autant plus écartés que la densité des nœuds est grande.

La structure des corps cristallisés détermine aussi la distribution dans l'espace de nombreuses propriétés physiques : conductibilité calorifique, résistances mécaniques, propriétés optiques, etc. Lorsque les propriétés sont constantes dans toutes les directions de l'espace, le cristal est dit isotrope. Il est anisotrope dans le cas contraire. Les clivages s'effectuent dans des directions privilégiées correspondant à des plans réticulaires denses, à grande équidistance et liés entre eux par des forces de cohésion faibles.

L'étude des cristaux et de leur classification repose sur la mise en évidence d'éléments de symétrie. Dans un réseau bidimensionnel, on peut observer des axes de symétrie, perpendiculaires au plan du réseau, autour desquels peuvent tourner les motifs occupant les nœuds. On peut aussi définir une maille représentative de toutes les propriétés de l'ensemble et dont la répétition dans deux directions du plan reconstruit le réseau. On peut trouver des exemples très suggestifs de telles distributions dans les compositions de peintres et de dessinateurs modernes, dans certains motifs de broderies ou de papiers peints.

Un autre élément important pour la détermination de la symétrie et de la structure des réseaux cristallins est l'arrangement des éléments (ions ou atomes) qui constituent le cristal. Ces éléments sont de tailles différentes et les plus petits d'entre eux peuvent se loger dans les vides laissés par les plus gros, constituant ainsi des empilements plus ou moins compacts selon les tailles respectives des éléments. Par exemple, l'halite présente une structure purement ionique constituée d'ions sodium Na^+ de petite taille s'insérant entre les ions chlorures Cl^- jointifs, mais beaucoup plus volumineux. Ainsi on peut prévoir, pour chacun des éléments du tableau de Mendéléïeff, en fonction de sa taille, les types de structures, plus ou moins compactes, dans lesquelles il peut s'intégrer.

Les axes de symétrie peuvent être d'ordre 1, 2, 3, 4 ou 6. Il n'existe normalement pas d'axes d'ordre 5, sauf dans les « quasicristaux », structures cristallographiques artificielles, assez récemment découvertes, et dont les propriétés particulières ne semblent pas avoir conduit à de nouvelles applications.

Les plans réticulaires existent réellement et peuvent être vus au microscope électronique. Les faces d'un cristal correspondent normalement à des plans de grande densité réticulaire, et les arêtes, formées par l'intersection de deux plans, correspondent aussi à des rangées de grande densité. Le repérage des plans réticulaires s'effectue par le système des indices de Miller. Il s'agit d'un groupe de trois chiffres (quatre dans le cas des systèmes hexagonal et rhomboédrique) premiers entre eux et inversement proportionnels aux longueurs coupées par le plan considéré sur chacun des trois axes du réseau tridimensionnel.

Les éléments de symétrie qui constituent les axes et les plans de symétrie qui leur sont associés permettent de définir dans un réseau bidimensionnel 10 classes de symétrie, 5 modes de réseau et 17 groupes de symétrie.

Cependant, les cristaux étant par nature tridimensionnels, il a fallu attendre l'énoncé des deux lois fondamentales de la cristallographie pour que la minéralogie puisse devenir une science exacte. Reprenant des travaux plus anciens d'auteurs italiens, Romé de l'Isle confirme en 1783 la loi de constance des angles qui établit que, quels que soient la forme, la taille et le développement des faces d'une espèce données, les angles des faces ont une valeur constante. la deuxième loi de la cristallographie, due à R. J. Haüy, énonce en 1784 le principe de la « molécule intégrante ». Partant de l'idée que les clivages successifs de la calcite fournissent des volumes de plus en plus réduits, Haüy aboutit à la notion de volumes élémentaires dont l'empilement permet la réalisation des différentes formes d'une espèce minéralogique donnée. Haüy a généralisé cette théorie à un grand nombre d'espèces et les dessins qui illustrent ses travaux confortent de manière tout à fait convaincante les idées de leur auteur.

En considérant les possibilités de combinaisons des éléments de symétrie dans un espace tridimensionnel, on a défini sept systèmes cristallins caractérisés par la forme géométrique de leur maille primitive. Certains de ces systèmes sont compatibles avec différents types de réseaux, la maille primitive pouvant être simple ou multiple. De ce fait, on dénombre 14 modes de réseau, dits de Bravais.

Mais un cristal peut ne pas présenter tous les éléments de symétrie de système auquel il appartient, mais seulement la moitié ou le quart. Du simple point de vue de la géométrie, on a donc tenté d'établir toutes les combinaisons possibles d'axes de rotation avec les autres éléments de symétrie qui leurs sont associés. En considérant que ces éléments de symétrie ne sont pas entièrement indépendants (par exemple, l'association d'un axe de rotation d'ordre pair et d'un plan qui lui est perpendiculaire entraîne obligatoirement l'existence d'un centre de symétrie), on peut définir 32 groupes indépendants constituant autant de « classes de symétrie d'orientation », réparties dans les sept systèmes. L'étude des espèces minéralogiques montre qu'il ne s'agit pas là d'une spéculation purement abstraite car, à l'exception d'un cas douteux, les 32 classes sont effectivement représentées dans la nature. Pour décrire exactement la réalité, il faudrait également considérer l'étude des axes hélicoïdaux et des translations possibles. L'ajout de ces éléments nouveaux conduit à définir, à l'intérieur des 32 groupes de symétrie d'orientation, 230 groupes spatiaux dits « de position » ou groupes de Schoenflies-Fedorov.

Les macles sont des associations de plusieurs individus de même espèce, orientés mutuellement selon les lois cristallographiques définies. Elles possèdent leurs propres éléments de symétrie, indépendants de ceux des cristaux qui les composent.

La cristallographie actuelle est toujours à la base de la détermination des structures. Certains laboratoires étrangers, en particulier en Italie, déterminent encore des structures de minéraux. De nos jours, ce sont surtout des composés organiques ou biologiques, tels les protéines, qui sont à la base des déterminations structurales. La cristallographie a aujourd'hui comme but la détermination de structures complètes explicitant la position et l'orientation des atomes et groupes d'atomes dans le réseau cristallin. On sait aussi que l'obtention des cristaux et la détermination de leur forme dépendent des conditions physicochimiques de leur genèse. Les propriétés thermodynamiques de nombreuses espèces cristallines sont aujourd'hui connues et permettent le calcul du domaine de stabilité et des conditions de préparation des cristaux. On peut ainsi prévoir dans quelles conditions de température et de pression l'obtention et la transformation de nombreuses espèces peuvent être attendues. La détermination des conditions de préparation du diamant à partir du graphite constitue un exemple particulièrement suggestif de ces possibilités. On peut aussi citer l'étude des minéraux à haute pression et à haute température, grâce à l'enclume diamant, dans des conditions trouvées dans le manteau terrestre.